

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS


**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# METHOD FOR GROWING COMPOUND SEMICONDUCTOR

**Patent number:** JP62119196  
**Publication date:** 1987-05-30  
**Inventor:** AKASAKI ISAMU; others: 01  
**Applicant:** UNIV NAGOYA  
**Classification:**  
 - international: C30B25/02; C30B29/40  
 - european:  
**Application number:** JP19850256806 19851118  
**Priority number(s):**

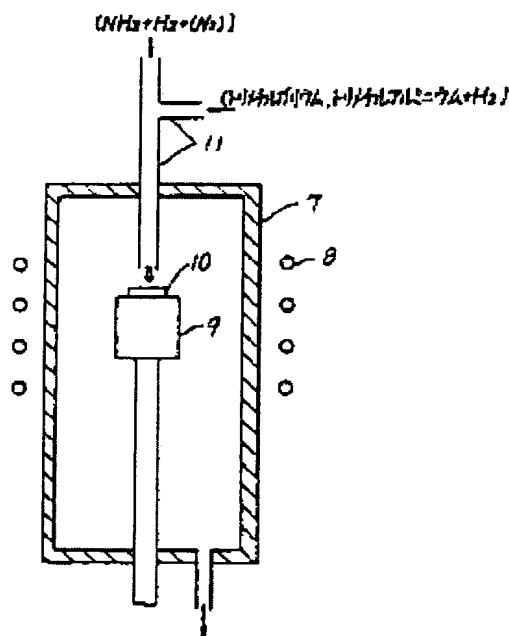
Also published as:

 US4855249 (A1)

## Abstract of JP62119196

**PURPOSE:** To grow a uniform and good-quality  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  single crystal by heat-treating the surface of a sapphire substrate under specified conditions when  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  is grown on the sapphire substrate by an organometallic compd. vapor growth method.

**CONSTITUTION:** The (0001) face sapphire single crystal substrate 10 which has been cleaned with org. materials and acids is placed on a graphite susceptor 9 of an organometallic compd. vapor growth device. The substrate 10 is firstly atmosphere-etched at a specified temp. for specified hours while sending  $\text{H}_2$ . The temp. is then lowered to a specified temp., and the substrate 10 is heat-treated for a short time at a temp. lower than the temp. at which an  $\text{AlN}$  single crystal is grown in an atmosphere wherein at least  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , and an organometallic compd. contg. Al such as trimethylaluminum are present. Subsequently, an  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (including  $x=0$ ) single crystal is further grown at high temp. on the heat-treated substrate 10 by the reaction in an atmosphere contg.  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , and trimethylgallium.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 特許公報(B2)

平4-15200

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成4年(1992)3月17日

C 30 B 29/38  
25/02  
H 01 L 21/205D 7158-4G  
Z 7158-4G  
7739-4M

発明の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 化合物半導体の成長方法

⑯特 願 昭60-256806

⑰公 開 昭62-119196

⑱出 願 昭60(1985)11月18日

⑲昭62(1987)5月30日

⑳発 明 者 赤 崎 勇 愛知県名古屋市天白区天白町大字平針字黒石2845番地256号 名大平針宿舎A-112

㉑発 明 者 澤 木 宣 彦 愛知県名古屋市千種区北千種1丁目6番33号 千種西住宅3棟103号

㉒出 願 人 名 古 屋 大 学 長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

㉓代 理 人 弁 理 士 杉 村 曉 秀 外1名

㉔審 査 官 酒 井 正 己

㉕参 考 文 献 特 公 昭59-48794 (JP, B2)

1

2

## ㉖特許請求の範囲

1 有機金属化合物とアンモニアガス(NH<sub>3</sub>)を水素ガス(H<sub>2</sub>)またはH<sub>2</sub>ガスを含む窒素ガス(N<sub>2</sub>)中で反応させてサファイア基板上に

Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(x=0を含む)を少なくとも一層成長させる方法において、

Alを含む有機金属化合物、NH<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>が少なくとも存在する雰囲気中で、2分以下の短時間該サファイア基板をAlNの単結晶が成長する温度より低い800℃~1100℃の範囲の温度で熱処理し、サファイア基板上にAlNのアモルファス薄膜を形成させた後、該熱処理したサファイア基板上にGaを含む有機金属化合物、NH<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>が存在する雰囲気中で、サファイア基板上的AlNアモルファス膜が完全に単結晶化する以下の950°~1150℃の範囲の温度でAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N単結晶(但し、0 ≤ x ≤ 0.3)を気相成長させることを特徴とする化合物半導体の成長方法。

2 該サファイア基板の該熱処理する時間が2分未満である特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はサファイア基板にAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nを成長させる化合物半導体の成長方法に関するもので

あり、特に有機金属化合物気相成長法による化合物半導体の成長方法の改良に関するものである。

(従来の技術とその問題点)

従来の方法では、Ga<sub>0.99</sub>NはGa-HCl-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>系ハイドライド気相成長法によりサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長させている。Ga<sub>0.99</sub>Nの発光ダイオードは第7図に示すようにMIS型の構造をとる。つまり、サファイア基板1上にn形Ga<sub>0.99</sub>N 2とDZnを多量にドーブした高抵抗Ga<sub>0.99</sub>N 3(i-GaN)を成長させ、これに電極5、6を形成したものである。この際、i-GaN層3は1μm以下で、発光ダイオードの発光及び動作電圧を決定するため膜厚を精度よくコントロールする必要がある。しかし、前記ハイドライド気相成長法により、良質の結晶が得られる条件としては成長速度が30~60μm/hがよく、このため層3を1μm以下で精度よくコントロールすることができず、ダイオードの動作電圧のばらつきが大きい。さらに通常良質のGa<sub>0.99</sub>Nを得るにはサファイア基板に30μm以上の膜厚に成長することが必要であつた。即ち第7図のn-GaNでも30μm以上は必要であつた。しかし、Ga<sub>0.99</sub>Nをサファイア基板にある程度の膜厚以上成長させると第7図に示すように、Ga<sub>0.99</sub>Nとサファイアの

格子定数の差、及び熱膨張係数の差によりクラック12がGaNとサファイアに入り、ウェハーの割れ及び特に電極直下のクラックはリーク電流の原因にもなり、発光ダイオード製作の歩留りの低下を招くという問題があつた。

そこで、成長速度を遅くしてi-GaNの膜厚の精密制御と10 $\mu$ m以下の薄いGaNの成長を目標として、有機金属化合物、例えばトリメチルガリウム(TMG)-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系で有機金属化合物気相成長法が研究されている。この方法は、第2図に示すような成長装置を使用している。即ち、石英反応管7中に高周波加熱用グラファイトサセプター9上にサファイア基板10を置き、高周波コイル8によりサファイア基板を加熱し、原料導入管11よりTMG、NH<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>を基板10に吹き付けて基板10上にGaNを成長させている。この時手順としてはまずH<sub>2</sub>を流して基板10を1100°Cに加熱して清浄化後、基板温度を970°Cまで下げて、TMG及びNH<sub>3</sub>を流してGaNを成長させている。

その結果、成長速度は1~3 $\mu$ m/hと遅くなり、1~4 $\mu$ mの均一な薄膜を成長できるようになった。これハイドライド気相成長法では得られなかつた利点である。しかし、薄膜の表面は第8図に示すように凹凸があり六角錐のグレインもみられ、反射電子線回折パターン(RHEEDパターン)をとると単結晶であるが表面に細かい凹凸があることを示すスポットパターンとなる。一方、ハイドライド気相成長法のGaNでは、スムーズな表面を示すストリークラインパターンとなる問題があつた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、これらの問題点を解決し、均一で表面が平坦でかつ高品質で、かつ、紫外線又は青色の発光特性の良いAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N単結晶多層成長膜の量産可能な成長方法を提供すべく鋭意研究の結果、有機金属化合物気相成長法によりサファイア基板上に成長するAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N結晶の品質を向上させるには、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nとサファイア格子定数のミスマッチを何らかのパツファア層を介して緩和させるかサファイア表面の改質が必要であるとの見地に基づき各種の成長または熱処理実験を重ねた結果、本発明を達成するに至つた。

本発明は有機金属化合物とアンモニアガス

(NH<sub>3</sub>)を水素ガス(H<sub>2</sub>)またはH<sub>2</sub>ガスを含む窒素ガス(N<sub>2</sub>)中で反応させてサファイア基至上にAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(x=0を含む)を少なくとも一層成長させる方法において、Alを含む有機金属化合物、NH<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>が少なくとも存在する雰囲気中で、2分以下の短時間該サファイア基板をAlNの単結晶が成長する温度より低い800°C~1100°Cの範囲の温度で熱処理し、サファイア基板上にAlNのアモルファス薄膜を形成させた後、該熱処理したサファイア基板上にGaを含む有機金属化合物、NH<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>が存在する雰囲気中で、サファイア基板上のAlNアモルファス膜が完全に単結晶化する以下の950°~1150°Cの範囲の温度でAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N単結晶(但し、0 $\leq$ x $\leq$ 0.3)を気相成長させることを特徴とする化合物半導体の成長方法にある。

本発明において、単結晶Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nのxは0 $\leq$ x $\leq$ 0.3である。

本発明において、熱処理温度を800°C~1100°Cと限定し、かつGaNの気相成長温度を950°C~1150°Cと限定したのはAlNの単結晶成長温度が約1200°以上であるので、この温度より低い温度でないと本発明の所期の目的が達成されないためである。

またサファイア基板を熱処理する時間は2分未満とすることが必要である。この理由は2分以上の長時間加熱すると、AlNのパツファア層が適当値より厚くなり、所期の効果をあげられないため、AlNはアモルファス膜の状態で基板上に堆積している状態で、その上にGaNを気相成長させるのがよい。

なお、サファイア基板を熱処理する時間を2分未満としたのは、2分未満の熱処理でAlNのパツファア層の厚さが800Å以下となるので、AlNのパツファア層の厚さはこれ以上厚いと好ましい結果を得ないために2分以下と限定したものである。

以下GaN(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nのx=0の場合)の成長を例にして本発明を説明する。

第2図に示すような成長装置によりGaNをサファイア基板上に成長するにあたり次の第1表(b)に示す成長条件で直接基板上にGaNを成長したもの(以後“通常成長”のものと称す)と第1表(a)に示す熱処理条件で基板をあらかじめ熱処理した後その上に第1表(b)に示す成長条件でGaN

を成長したもの（以後“熱処理成長”のものとする）の特性を評価した。

第 1 表

|             |   |
|-------------|---|
| (a)熱処理条件    | 温度：900～1000℃<br>時間：1分<br>トリメチルアルミニウムの供給量： $7 \times 10^{-6}$ モル/分<br>$\text{NH}_3$ の供給量：2ℓ/分<br>$\text{H}_2$ の供給量：3ℓ/分        |
| (b)GaNの成長条件 | 温度：970～1030℃<br>成長時間：30分<br>トリメチルガリウムの供給量： $1.7 \times 10^{-6}$ モル/分<br>$\text{NH}_3$ の供給量：1.5ℓ/分<br>$\text{H}_2$ の供給量：2.5ℓ/分 |

まず、結晶性の評価としてX線のロッキングカーブを測定した。その結果、第5図に示すようにGaNの(0006)の回折で“熱処理成長”のもののピークの半値幅は2.7分である。一方良質とされているハイドライド気相成長法によるGaNのそれは10分以上あり、いかなる従来方法よりもはるかに良質の膜が得られることが明らかである。

次に第3図に示すように表面モフォロジーであるが、“熱処理成長”したGaNの表面は走査電子顕微鏡写真で示されるように非常に平坦で均一な成長をしており第8図の“通常成長”したGaNの表面に比して格段に優れている。

さらに窒素レーザー励起による77Kでのフォトルミネッセンス測定を行ないバンド端近傍の発光について比較したところ“熱処理成長”したGaNは“通常成長”したGaNに比べ半値幅が狭く発光ピークも短波長側にある。このことは“熱処理成長”したGaN、即ち本発明によるGaNの方が光学的特性からみても従来方法によるものより純度、あるいは結晶品質がよいことを示している。

以上のようにサファイア基板を第1表(a)の条件で熱処理を施した後、第1表(b)の条件でGaNを成長させると“通常成長”したGaNに比して、格段に品質のよいGaN膜が成長する。この理由については、サファイア基板にアモルファス状の $\text{AlN}_x$ が成長しているのではないかと推定される。第1表(a)の条件で（温度以外の他の条件は同じ

で）温度を1200℃と高温にして長時間熱処理するとサファイア上には $\text{AlN}$ 単結晶が成長する。しかし、900℃の熱処理ではリード（RHEED）パターンからはアモルファス状態のAlとNの化合物がサファイア表面についているものと推定される。

ところでかかる膜の状態を実験的に十分把持していないため、ここでは、熱処理という表現を用いた。この熱処理の時間があまり長くなると成長層は多結晶となるので、熱処理時間は少なくとも2分未満である必要があった。さらに熱処理温度も、800℃で行なうと、Znをドーピングしても高抵抗化しない正常な成長していない穴であるピットの多い膜となりデバイス化に適さず、また1100℃で行なうと六角錐の集合体となつて平坦性のよい膜は得られないので800～1100℃、好ましくは900～1000℃が適していた。

以上、本発明による“熱処理成長”のものは高品質のGaNであることが判明した。

GaNの成長を例に説明したが本発明の熱処理を行なえば $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （ $x=0$ を含む）の成長にも応用でき、特に $x$ が $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲ではGaNと同様の効果がある。

本発明を次の実施例により説明する。

#### 25 (実施例)

##### 実施例 1

第2図に示す有機金属化合物気相成長装置（石英反応管直径60mm）のグラフアイトサセプタ9上の有機洗浄及び酸処理により洗浄した(0001)面のサファイア単結晶基板10を置き、まず $\text{H}_2$ を0.3ℓ/分で流しながら1100℃に上げ10分間基板を雰囲気エッチングし、次に温度を950℃まで下げて $\text{H}_2$ を3ℓ/分、 $\text{NH}_3$ を2ℓ/分、トリメチルアルミニウム（TMA）を $7 \times 10^{-6}$ モル/分で供給して、1分間熱処理する。1分後TMAの供給を停止して $\text{H}_2$ を2.5ℓ/分、 $\text{NH}_3$ を1.5ℓ/分、トリメチルガリウム（TMG）を $1.7 \times 10^{-6}$ モル/分で供給しながら970℃で30分間GaNを成長する。この成長により第3図のように平坦な表面を有し、第5図に示すようにX線ロッキングカーブの半値幅の狭い結晶品質のすぐれたGaNが成長した。

なお、Gaの原料としてトリエチルガリウム（TEG）を用いることもできる。この場合、

7

TEGを20℃に保温し、56.5ml/分のH<sub>2</sub>でバブリングして供給すれば、同様の結果が得られる。またTEGを使えばさらに結晶層の高純度化も期待できる。

#### 実施例 2

実施例1で述べた条件で洗浄された(0001)面を持つサファイア単結晶基板10を第2図のサセプタ9上に置き、まずH<sub>2</sub>を0.3ℓ/分で流しながら1100℃まで上げ、サファイア基板10を雰囲気エッチングし、温度を950℃まで下げ、次にH<sub>2</sub>を3ℓ/分、NH<sub>3</sub>を2ℓ/分と、TMAを7×10<sup>-6</sup>モル/分で供給しながら1分間熱処理する。1分後TMAの供給を停止して、H<sub>2</sub>を2.5ℓ/分、NH<sub>3</sub>を1.5ℓ/分、TMGを1.7×10<sup>-5</sup>モル/分で供給しながら970℃で30分後、TMGに付加してジエチル亜鉛(DEZ)を約5×10<sup>-6</sup>モル/分で供給して5分間成長すると第1図に示すようにサファイア基板1上にn-GaN2とZnドープi-GaN3が形成される。第7図に示したものと異なり、クラックがない。これに5, 6の電極を形成し、5を正、6を負として電流を流すと、3と2層内で5の直下の4の近傍で第4図に示すようなスペクトルの青色の発光が得られた。

#### 実施例 3

実施例1で述べた条件で洗浄された(0001)面をもつサファイア単結晶基板10を第2図のサセプタ9上に置き、まずH<sub>2</sub>を0.3ℓ/分で流しながら1100℃まで温度を上げ、サファイア基板を雰囲気エッチングし、温度を950℃まで下げ、次にH<sub>2</sub>を3ℓ/分、NH<sub>3</sub>を2ℓ/分、TMAを7×10<sup>-6</sup>モル/分、TMGを1.7×10<sup>-5</sup>モル/分で供給しながら1105℃で15分間Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nを成長する。この場合x=0.3、即ちAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nの、構造を持た

8

ない表面の平坦な膜が得られる。

また0≤x≤0.3の範囲内では同様にして表面の平坦な膜が得られることが確かめられた。

(発明の効果)

- 5 本発明はサファイア基板上に、GaAsなどで量産性が示されている有機金属化合物気相成長法により、均一で良質のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N単結晶を成長させることができる。

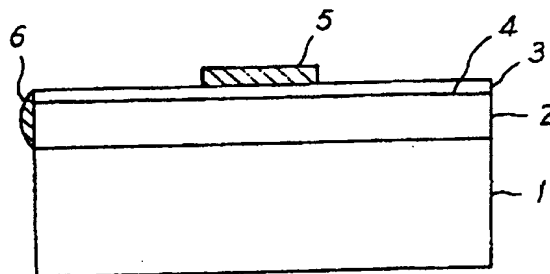
従って、現在高品質化や量産化が遅れている青色発光ダイオード、レーザーダイオード等の生産に本発明を利用することができ工業上大なる利益がある。

#### 図面の簡単な説明

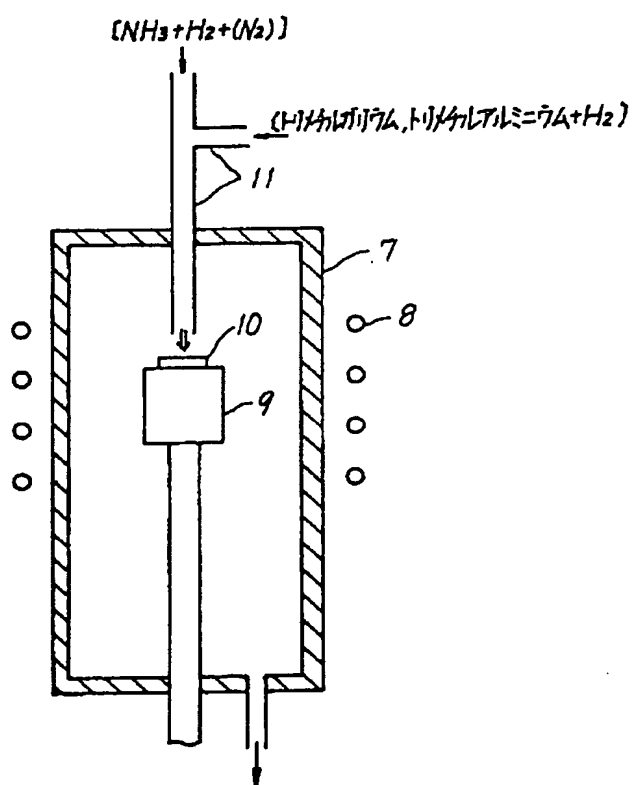
- 第1図は本発明により製作した青色ダイオードの断面模式図、第2図は本発明において使用する有機金属化合物気相成長装置の模式図、第3図は本発明により熱処理成長したGa<sub>0.7</sub>N表面の操作電子顕微鏡による結晶の構造写真、第4図は本発明により製作した一例の発光ダイオードの発光スペクトル線図、第5図は本発明の方法で成長したGa<sub>0.7</sub>N層と従来方法で成長したGa<sub>0.7</sub>N層のX線ロッキングカーブ(0006)の比較図、第6図は本発明及び従来方法により成長したGa<sub>0.7</sub>N層のフォトルミネッセンススペクトル線図、第7図は、従来方法により製作したGa<sub>0.7</sub>N青色発光ダイオードの断面模式図、第8図は従来方法により製作したGa<sub>0.7</sub>N層の表面の結晶構造写真である。

- 1……サファイア基板、2……n-GaN、3……i-GaN、5, 6……電極、7……石英反応管、8……高周波コイル、9……グラフアイトサセプター、10……サファイア基板、11……原料導入管、12……クラック。

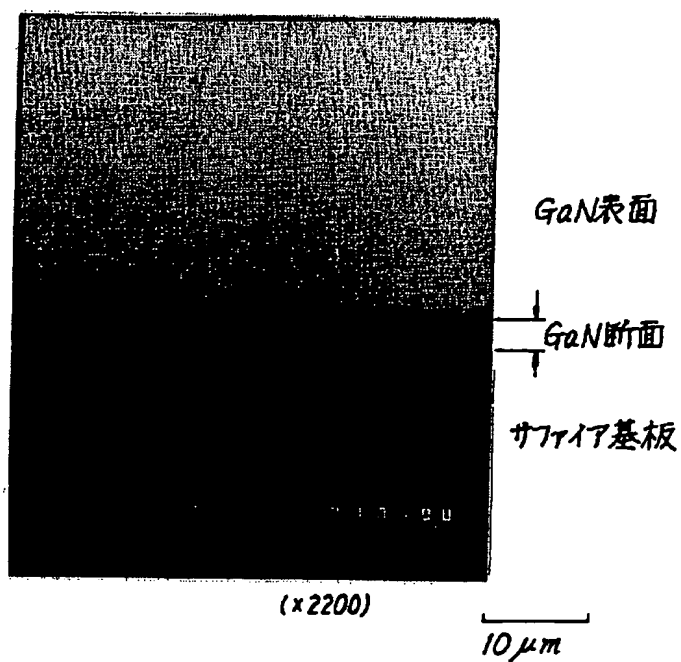
第1図



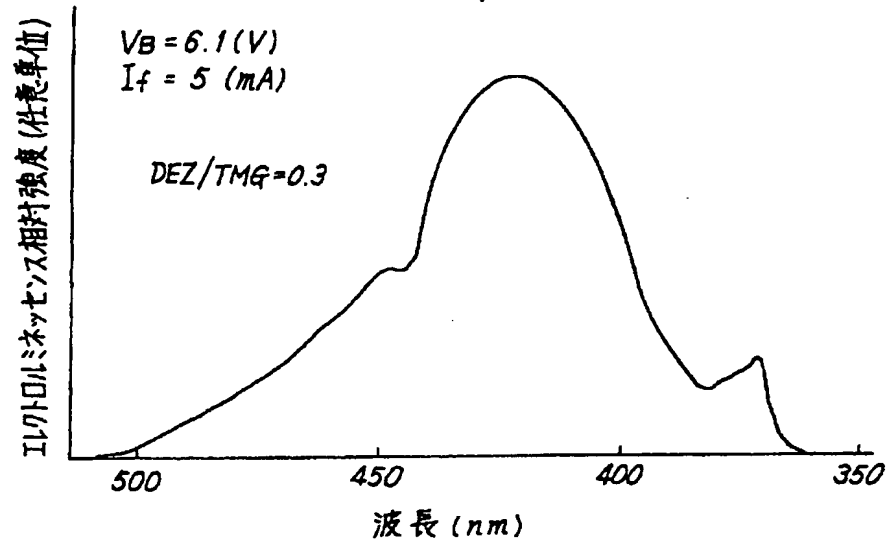
第2図



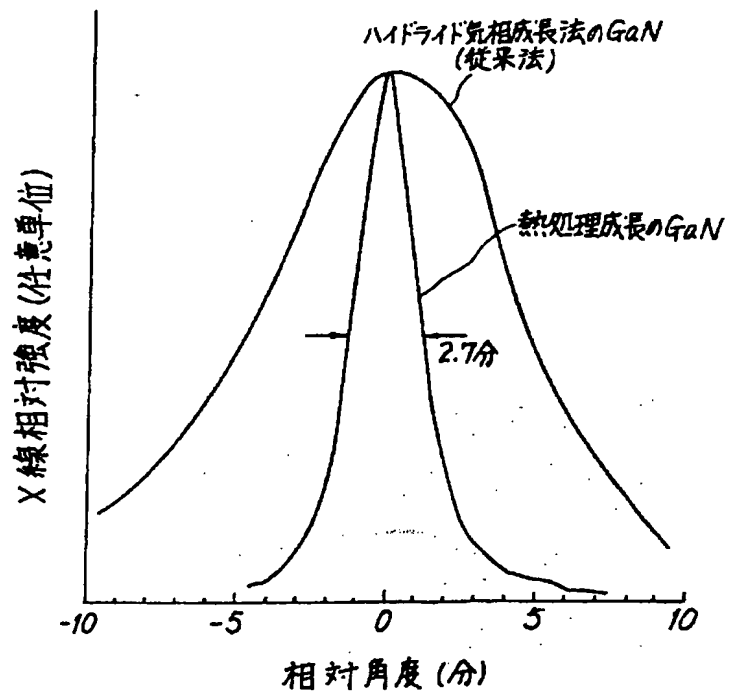
第3図



第4図

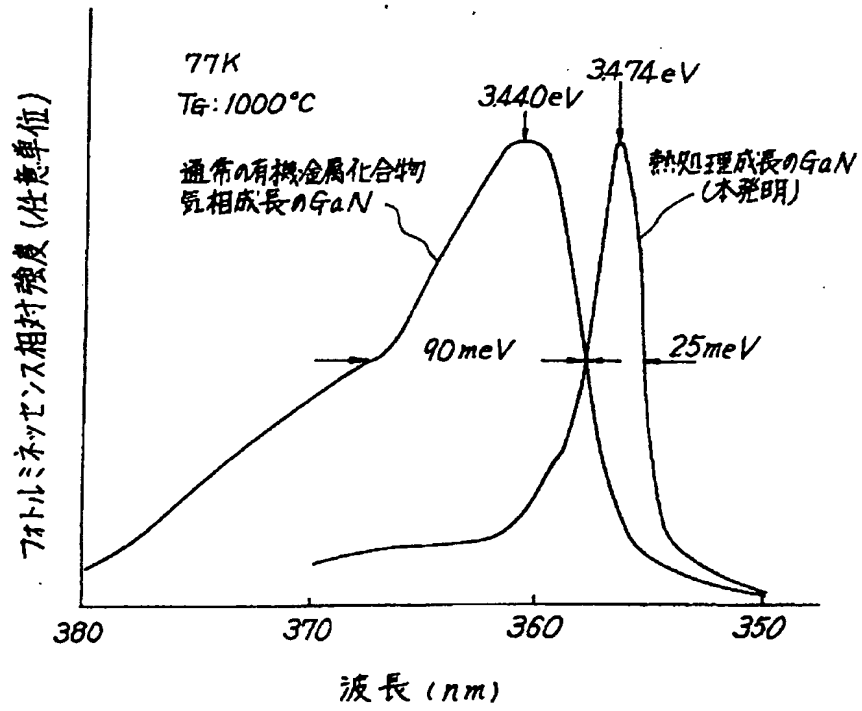


第5図

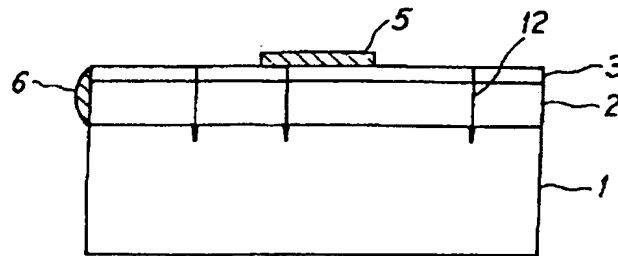




第6図



第7図



第8図

